

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06121826 A**

(43) Date of publication of application: **06.05.94**

(51) Int. Cl

**A61L 27/00
C08F299/08
G02C 7/04**

(21) Application number: **05179257**

(22) Date of filing: **20.07.93**

(30) Priority: **26.08.92 JP 04227341**

(71) Applicant: **MENICON CO LTD SHIN ETSU
CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **YOKOYAMA YASUHIRO
IWATA NORIKO
ITOU YOSHITOSHI
ANDO ICHIRO
ICHINOHE SEIJI
YAMAZAKI TOSHIO**

(54) LENS MATERIAL FOR EYE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lens material for eye with excellent transparency and anti-lipid staining properties with high oxygen permeability and high mechanical strength.

CONSTITUTION: The material is a copolymer consisting of copolymer ingredients wherein a polysiloxane macromer with a polymerizable group bonded to a

siloxane main chain through one or two or more urethane linkages and an alkyl (meth)acryl-amide are main ingredients and polysiloxane macromonomer/ alkyl (meth)acrylamide (wt. ratio) is 5/95-90/10.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-121826

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵
A 6 1 L 27/00
C 0 8 F 299/08
G 0 2 C 7/04

識別記号 D 7167-4C
MR Y 7442-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全17頁)

(21)出願番号 特願平5-179257
(22)出願日 平成5年(1993)7月20日
(31)優先権主張番号 特願平4-227341
(32)優先日 平4(1992)8月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000138082
株式会社メニコン
愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号
(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者 横山 康弘
愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内
(72)発明者 岩田 典子
愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 眼用レンズ材料

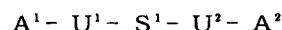
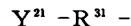
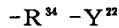
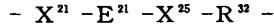
(57)【要約】

【目的】 透明性や抗脂質汚染性にすぐれ、高酸素透過性、高機械的強度などを同時に有する眼用レンズ材料を提供すること。

【構成】 重合性基が1個または2個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマーと、アルキル(メタ)アクリルアミドとを主成分とする共重合成分からなる共重合体であって、ポリシロキサンマクロモノマー／アルキル(メタ)アクリルアミド(重量比)が5／95～90／10であることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

(式中、 A^1 は一般式(II)：(式中、 Y^{21} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{31} は炭素数2～(式中、 Y^{22} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{34} は炭素数2～(式中、 X^{21} は共有結合、酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{21} は $-CONH-$ 基（ただし、このばあい、 X^{21} は共有結合であり、 E^{21} は X^{25} とウレタン結合を形成している）または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（ただし、このばあい、 X^{21} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレング

2

【請求項1】 一般式(I)：

(I)

(II)

* 6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基； A^2 は一般式(III)：

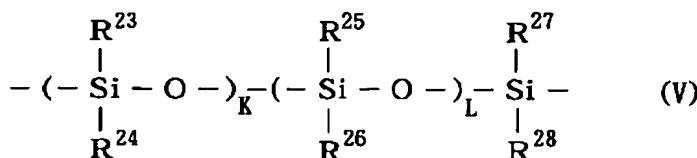
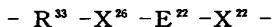
(III)

※ 6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基； U^1 は一般式(IV)：

(IV)

★ リコール基であり、 E^{21} は X^{21} および X^{25} のあいだでウレタン結合を形成している)； X^{25} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基； R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基； S^1 は一般式(V)：

【化1】

(式中、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} および R^{33} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基またはフェニル基、Kは1～50の整(式中、 R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 X^{21} は共有結合、酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 X^{25} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{21} は $-CONH-$ 基（ただし、このばあい、 X^{21} は共有結合であり、 E^{21} は X^{25} とウレタン結合を形成している）または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（ただし、このばあい、 X^{21} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基であり、 E^{21} は X^{25} および X^{21} のあいだでウレタン結合を形成している）で表わされる基を示す）で表わされる重合性基が1個または2個のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマーと、アルキル（メタ）アクリルアミドとを主成分とする共重合成分からなる共重合体であって、ポリシロキサンマクロモノマー/アルキル（メタ）アクリルアミド（重量比）が5/95～90/10であることを特徴とする眼用レンズ材料。

【請求項2】 アルキル（メタ）アクリルアミドがN,N-ジメチルメタクリルアミドである請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項3】 シリコン含有アルキル（メタ）アクリレートおよびシリコン含有スチレン誘導体からなる群より

☆数、Lは0～(50-K)を満たす整数である)で表わされる基； U^1 は一般式(VI)：

(VI)

◆ 選ばれたシリコン含有モノマーを共重合成分全量の75重量%以下含有した共重合成分からなる共重合体である請求項1または2記載の眼用レンズ材料。

【請求項4】 シリコン含有モノマーがシリコン含有スチレン誘導体である請求項3記載の眼用レンズ材料。

【請求項5】 シリコン含有スチレン誘導体がトリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレンである請求項3または4記載の眼用レンズ材料。

【請求項6】 シリコン含有モノマーがシリコン含有アルキル（メタ）アクリレートである請求項3記載の眼用レンズ材料。

【請求項7】 シリコン含有アルキル（メタ）アクリレートがトリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレートである請求項3または6記載の眼用レンズ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は眼用レンズ材料に関する。さらに詳しくは、高酸素透過性、高強度などを有し、たとえばコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などとして好適に用いられる眼用レンズ材料に関する。

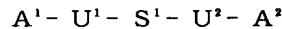
【0002】

【従来の技術】従来、装用感のよいコンタクトレンズ材料や眼組織に傷を付けず眼球を小さく切開するだけで変形して挿入することができる眼内レンズ材料としては、一般に軟質材料が好ましいことが知られている。

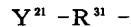
【0003】前記軟質材料には、水を吸収して膨潤し、軟質化する含水性の材料と実質的に非含水性の材料があるが、かかる含水性の材料は、酸素透過性が含水率に依存し、その酸素透過係数が水の酸素透過係数よりも大きくなることがない。

【0004】近年、含水性であり、酸素透過性にすぐれたコンタクトレンズをうる材料として、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの親水性モノマーとフッ素系(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体からなるものや、該親水性モノマーとシリコン系(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体からなるものが提案されている(特開平3-179422号公報、特開平3-196117号公報、特開平3-196118号公報)。

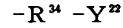
【0005】しかしながら、かかる親水性モノマーとフッ素系(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体や、親水性モノマーとシリコン系(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体からなる材料の酸素透過性をさらに向上せしめようとフッ素系(メタ)アクリレートモノマー*



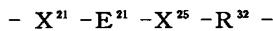
(式中、 A^1 は一般式(II)):



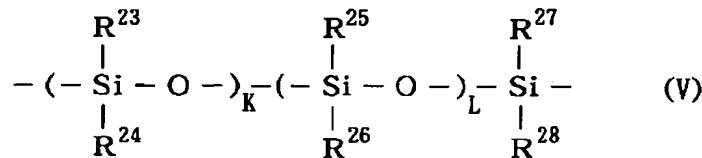
(式中、 Y^{21} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{31} は炭素数2～



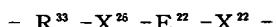
(式中、 Y^{22} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{34} は炭素数2～



(式中、 X^{21} は共有結合、酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{21} は $-CONH-$ 基(ただし、このばかり、 X^{21} は共有結合であり、 E^{21} は X^{25} とウレタン結合を形成している)または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばかり、 X^{21} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレン



【0009】(式中、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基またはフェニル基、 K ◆



(式中、 R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有

*やシリコン系(メタ)アクリレートモノマーの使用量を増加させると、えられる材料がセミハード的になるため、かかる材料を用いて装用感のよいコンタクトレンズや眼球を小さく切開するだけで変形して挿入することができる眼内レンズをうることは困難であるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて、透明性にすぐれているこ

10 とはもちろんのこと、酸素透過性にすぐれ、実用上満足しうる機械的強度を有し、ゴム弾性が比較的よく、形状安定性にすぐれ、実質的に含水性を呈し(含水率が5重量%以上)、含水状態では軟質であり、表面のべたつきが少なく、抗脂質汚染性にすぐれ、切削加工を施すことが容易であるといった特性を有する眼用レンズ材料をうるべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリシロキサンマクロモノマーと、アルキル(メタ)アクリルアミドとを主成分とする共重合成分からなる共重合体が前記特性を兼ね備えることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は一般式(I):

(I)

(II)

※6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; A^2 は一般式(III):

(III)

★6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; U^1 は一般式(IV):

(IV)

☆リコール基であり、 E^{21} は X^{21} および X^{25} のあいだでウレタン結合を形成している); X^{25} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基; R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; S^1 は一般式(V):

【0008】

【化2】

◆は1～50の整数、 L は0～(50-K)を満たす整数である)で表わされる基; U^2 は一般式(VI):

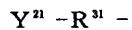
(VI)

するアルキレン基、 X^{22} は共有結合、酸素原子または炭

素数1～6のアルキレングリコール基、 X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{27} は-CONH-基（ただし、このばあい、 X^{26} は共有結合であり、 E^{27} は X^{26} とウレタン結合を形成している）または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（ただし、このばあい、 X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基であり、 E^{27} は X^{26} および X^{28} のあいだでウレタン結合を形成している）で表わされる基を示す）で表わされる重合性基が1個または2個の *10



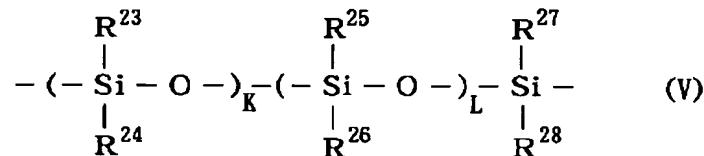
（式中、 A^1 は一般式（II）：



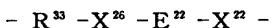
（式中、 Y^{21} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{31} は炭素数2～
-R³⁴-Y²²

（式中、 Y^{21} はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基またはアリル基、 R^{34} は炭素数2～
-X²¹-E²¹-X²⁵-R³²-

（式中、 X^{21} は共有結合、酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{21} は-CONH-基（ただし、このばあい、 X^{21} は共有結合であり、 E^{21} は X^{25} とウレタン結合を形成している）または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（ただし、このばあい、 X^{21} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレン



【0012】（式中、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基またはフェニル基、 K ◆



（式中、 R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 X^{26} は共有結合、酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 X^{28} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基、 E^{27} は-CONH-基（ただし、このばあい、 X^{26} は共有結合であり、 E^{27} は X^{28} とウレタン結合を形成している）または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（ただし、このばあい、 X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基であり、 E^{27} は X^{28} および X^{29} のあいだでウレタン結合を形成している）で表わされる基を示す）で表わされる重合性基が1個または2個のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマーと、アルキル（メタ）アクリルアミドとを主成分とする共重合成分からなる共重合体であって、ポリシロキサンマクロモノマー／アルキル（メタ）アクリルアミド（重量比）が5/95～90/10であることを特徴とする眼用レンズ材料に関する。6

* ウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマーと、アルキル（メタ）アクリルアミドとを主成分とする共重合成分からなる共重合体であって、ポリシロキサンマクロモノマー／アルキル（メタ）アクリルアミド（重量比）が5/95～90/10であることを特徴とする眼用レンズ材料に関する。

【0010】

【作用および実施例】本発明の眼用レンズ材料は、前記したように、一般式（I）：

（I）

（II）

※ 6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す）で表わされる基； A^2 は一般式（III）：

（III）

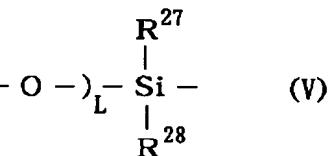
★ 6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す）で表わされる基； U^1 は一般式（IV）：

（IV）

★ リコール基であり、 E^{21} は X^{21} および X^{25} のあいだでウレタン結合を形成している）； X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基； R^{33} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す）で表わされる基； S^1 は一般式（V）：

【0011】

【化3】



◆は1～50の整数、Lは0～(50-K)を満たす整数である）で表わされる基； U^2 は一般式（VI）：

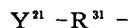
（VI）

リコール基とを主成分とする共重合成分からなる共重合体であって、ポリシロキサンマクロモノマー／アルキル（メタ）アクリルアミド（重量比）が5/95～90/10であることを特徴とするものである。

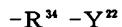
【0013】前記ポリシロキサンマクロモノマーは、ウレタン結合という弾性力のある結合を有し、シロキサン部分により材料の柔軟性や酸素透過性を損なうことなく補強し、かつ弾力的反発性を付与して脆さをなくし、機械的強度を向上させるという性質を付与する成分である。また、前記ポリシロキサンマクロモノマーは、分子鎖中にシリコーン鎖を有するので、高酸素透過性を付与するのである。

【0014】前記ポリシロキサンマクロモノマーは、分子の両末端に重合性基を有し、かかる重合性基を介して

他の共重合成分を共重合するため、えられる眼用レンズに分子の絡み合いによる物理的な補強効果だけでなく、化学的結合（共有結合）による補強効果を付与するというすぐれた性質を有するものである。



(式中、 Y^{21} および R^{31} は前記と同じ)で表わされる基



(式中、 Y^{22} および R^{34} は前記と同じ)で表わされる基である。

【0017】 Y^{21} および Y^{22} は、いずれも重合性基であるが、アルキル（メタ）アクリルアミドと容易に共重合しうるという点で、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基およびビニル基がとくに好ましい。

【0018】 R^{31} および R^{34} は、いずれも炭素数2～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基であり、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基である。

【0019】 U^1 および U^2 は、いずれも前記ポリシリコサンマクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含む基を表わす。

【0020】 U^1 および U^2 において、 E^{21} および E^{22} は、前記したように、それぞれ-CO-NH-基、または飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由來の2価の基を表わす。ここで、飽和もしくは不飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由來の2価の基としては、たとえばエチレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの飽和脂肪族系ジイソシアネート由來の2価の基；1,2-ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式系ジイソシアネート由來の2価の基；トリレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアネートナフタレンなどの芳香族系ジイソシアネート由來の2価の基；2,2'-ジイソシアネートジエチルスマレートなどの不飽和脂肪族系ジイソシアネート由來の★



(式中、 x は1～4の整数、 y は1～5の整数を示す)で表わされる基などがあげられる。なお、かかる一般式(VII)において、 y が6以上の整数であるばあいには、酸素透過性が低下したり、機械的強度が低下する傾向があるため、本発明においては y は1～5の整数、とくに1～3の整数であることが好ましい。

【0024】 S^1 は、前記したように、一般式(V)で表わされる基である。

【0025】一般式(V)において、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、前記したように、それぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基またはフェニル基である。

【0026】前記フッ素置換されたアルキル基の具体例としては、たとえば3,3-トリフルオロ-n-プロピル

* 【0015】前記ポリシリコサンマクロモノマーは、一般式(I)で表わされる化合物である。

* 【0016】一般式(I)において、 A^1 は、前記したように、一般式(II)：



※ ※であり、また A^2 は一般式(III)：



★2価の基があげられるが、これらのなかでは、比較的手しやすく、かつ強度を付与しやすいので、ヘキサメチ

10 レンジイソシアネート由來の2価の基、トリレンジイソシアネート由來の2価の基およびイソホロンジイソシアネート由來の2価の基が好ましい。

【0021】 U^1 において、 E^{21} が-CO-NH-基であるばあいには、 X^{21} は共有結合であり、 E^{21} は X^{25} と式： $-OCO-NH-$ で表わされるウレタン結合を形成する。また E^{21} が前記ジイソシアネート由來の2価の基であるばあいには、 X^{21} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基であり、 E^{21} は X^{21} と X^{25} とのあいだでウレタン結合を形成している。 X^{25} は酸素原子または炭素数

20 1～6のアルキレングリコール基であり、また R^{31} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基である。

【0022】 U^2 において、 R^{31} は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基である。 E^{22} が-CO-NH-基であるばあいには、 X^{26} は共有結合であり、 E^{22} は X^{26} と式： $-OCO-NH-$ で表わされるウレタン結合を形成する。また E^{22} が前記ジイソシアネート由來の2価の基であるばあいには、 X^{26} は酸素原子または炭素数1～6のアルキレングリコール基であり、 E^{22} は X^{26} と X^{26} とのあいだでウレタン結合を形成している。

【0023】ここで、前記 X^{21} 、 X^{25} 、 X^{26} および X^{26} における炭素数1～6のアルキレングリコールとしては、たとえば一般式(VII)：



★基、3,3,3-トリフルオロイソプロピル基、3,3,3-トリフルオロ-n-ブチル基、3,3,3-トリフルオロイソブチル基、3,3,3-トリフルオロ-sec-ブチル基、3,3,3-トリフルオロ-tert-ブチル基、3,3,3-トリフルオロ-n-ペンチル基、3,3,3-トリフルオロイソペンチル基、3,3,3-トリフルオロチオペンチル基、3,3,3-トリフルオロヘキシル基などがあげられる。なお、本発明においては、かかる

40 フッ素置換されたアルキル基を有するポリシリコサンマクロモノマーを用い、その配合量を多くすると、えられる眼用レンズ材料の抗脂質汚染性が向上する傾向がある。

【0027】また、 K は1～50の整数、 L は0～(50-K)を満たす整数である。 $K+L$ は、50よりも大きいばあいには、ポリシリコサンマクロモノマーの分子量が大

きくなり、これとアルキル(メタ)アクリルアミドとの相溶性がわるくなり、配合時に充分に溶解しなかったり、重合時に白濁し、均一で透明な眼用レンズ材料がえられなくなる傾向があり、また0であるばあいには、えられる眼用レンズ材料の酸素透過性が低くなるばかりではなく、柔軟性も低下する傾向がある。K+Lは、好ましくは2~40、さらに好ましくは3~30の整数である。

【0028】前記アルキル(メタ)アクリルアミドは、えられる眼用レンズ材料に透明性や抗脂質汚染性を付与したり、該材料の含水性を向上せしめたり、切削加工を容易にせしめる成分である。

【0029】かかるアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、たとえばN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、より透明性にすぐれ、より切削加工が容易な含水性の眼用レンズ材料をうることができるという点でN,N-ジメチルアクリルアミドが好ましい。

【0030】なお、本明細書にいう「~(メタ)アクリルアミド」とは、「~アクリルアミドおよび/または~メタクリルアミド」を意味する。

【0031】前記ポリシロキサンマクロモノマーとアルキル(メタ)アクリルアミドとの配合割合(ポリシロキサンマクロモノマー/アルキル(メタ)アクリルアミド)は、重量比で5/95~90/10であり、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは10/90~80/20、とくに好ましくは15/85~60/40である。ポリシロキサンマクロモノマーの配合割合がかかる範囲よりも小さいばあいには、えられる眼用レンズ材料の酸素透過性が不充分であったり、機械的強度やゴム弾性が低くなり、形状安定性がわるくなったりするようになり、またポリシロキサンマクロモノマーの配合割合がかかる範囲よりも大きいばあいには、相対的にアルキル(メタ)アクリルアミドの配合割合が小さくなり、えられる眼用レンズ材料が白濁したり、表面がべとつき、抗脂質汚染性が低下したり、含水性を呈しにくくなったり、切削加工を施すことが困難となったりするようになる。

【0032】また、前記ポリシロキサンマクロモノマーとアルキル(メタ)アクリルアミドとの合計使用量は、共重合成分全量の25重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上であることが望ましい。かかる合計使用量が25重量%未満であるばあいには、えられる眼用レンズ材料の切削加工が困難となった*

*り、べたつきのある材料となる傾向がある。

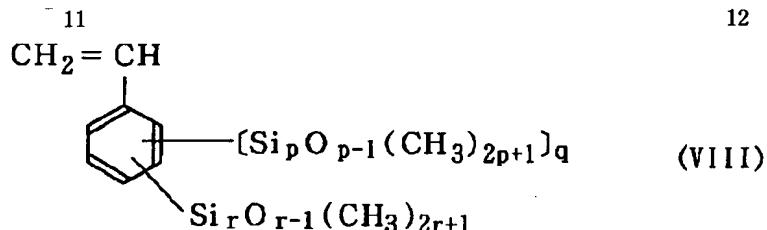
【0033】本発明では、えられる眼用レンズ材料の酸素透過性を補助的に高め、さらに機械的強度を向上させる目的で、シリコン含有アルキル(メタ)アクリレートおよびシリコン含有スチレン誘導体からなる群より選ばれたシリコン含有モノマーをさらに重合成分として用いることができる。

【0034】前記シリコン含有アルキル(メタ)アクリレートとしては、たとえばトリメチルシロキシジメチルシリルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、モノ[メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル]ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス[メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル]シリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、モノ[メチルビス(トリメチルシロキシ)シリル]ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルシロキシジメチルシリルプロピルグリセリル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル(メタ)アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル(メタ)アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0035】なお、本明細書にいう「~(メタ)アクリレート」とは、「~アクリレートおよび/または~メタクリレート」を意味し、他の(メタ)アクリレート誘導体についても同様である。

【0036】前記シリコン含有スチレン誘導体としては、たとえば一般式(VIII)：

【0037】
【化4】



【0038】(式中、pは1~15の整数、qは0または1、rは1~15の整数を示す)で表わされる化合物などがあげられる。一般式(VIII)で表わされるシリコン含有スチレン誘導体においては、pまたはrが16以上の整数であるばあいには、その精製や合成が困難となり、さらにはえられる眼用レンズ材料の硬度が低下する傾向があり、またqが2以上の整数であるばあいには、該シリコン含有スチレン誘導体の合成が困難となる傾向がある。

【0039】前記一般式(VIII)で表わされる化合物の代表例としては、たとえばトリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルスチレン、(トリメチルシロキシ)ジメチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシジメチルシリルスチレン、[ビス(トリメチルシロキシ)メチルシロキシ]ジメチルシリルスチレン、(トリメチルシロキシ)ジメチルシリルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサンルスチレン、ノナメチルテトラシロキサンルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサンルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサンルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサンルスチレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサンルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ビス(ヘプタメチルトリシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス[メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルスチレン、トリメチルシロキシビス[トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルスチレン、ヘプタキス(トリメチルシロキシ)トリシリルスチレン、ノナメチルテトラシロキシウンドシルメチルペンタシロキシメチルシリルスチレン、トリス[トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルスチレン、(トリストリメチルシロキシヘキサメチル)テトラシロキシ[トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ]トリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス(トリメチルシロキシ)テトラシリルスチレン、ビス(トリデカメチルヘキサシロキシ)メチルシリルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサンルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサンルスチレン、トリメチルシリルスチレンなどがあげられる。

【0040】これらシリコン含有モノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、かかるシ

*リコン含有モノマーのなかでは、少なくとも酸素透過性を低下させずに機械的強度が良好な眼用レンズ材料をうることができるという点でトリス(トリメチルシロキ

10 シ)シリルプロピル(メタ)アクリレートなどのシリコン含有アルキル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。また、広範囲の配合組成においてすぐれた透明性およびさらに良好な機械的強度を有し、さらに比較的高屈折率の眼用レンズ材料をうることができ、また高屈折率であることから同じパワーでもより薄い眼用レンズとすることが可能であり、たとえば厚さが薄い分だけより酸素透過性にすぐれたコンタクトレンズをうることができるという点で、トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレンなどのシリコン含有スチレン誘導体が好ましく用いられる。

【0041】前記シリコン含有モノマーの使用量は、共重合成分全量の75重量%以下、好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは65重量%以下であることが望ましい。かかるシリコン含有モノマーの使用量が75重量%をこえるばあいには、前記ポリシロキサンマクロモノマーとアルキル(メタ)アクリルアミドとの合計使用量が相対的に少なくなつて、本発明の目的とする眼用レンズ材料をうることが困難になる傾向がある。また、シリコン含有モノマーを配合したことによる効果を充分に発現せしめるには、かかるシリコン含有モノマーを10重量%以上用いることが好ましい。

【0042】本発明においては、ポリシロキサンマクロモノマーとアルキル(メタ)アクリルアミドとを主成分とする共重合成分、また必要に応じてさらにシリコン含有モノマーを共重合成分として共重合体をうるが、これらの他にもこれら共重合成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するモノマー(以下、他の共重合成分といふ)を用いることができる。

【0043】かかる他の共重合成分は、えられる眼用レンズ材料に、さらに硬質性や軟質性、抗脂質汚染性などを付与したり、該材料の含水率を調節したり、架橋してさらに向上した強度と耐久性を付与したり、紫外線吸収能を付与したり、色を付与したりする目的で用いられる。

【0044】たとえば、硬度を調節してさらに硬質性または軟質性や柔軟性を付与するばあいには、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル

(メタ) アクリレート、n-オクチル(メタ) アクリレート、n-デシル(メタ) アクリレート、n-ドデシル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、tert-ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、ヘプチル(メタ) アクリレート、ノニル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート、シクロペンチル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、2-エトキシエチル(メタ) アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ) アクリレート、2-メトキシエチル(メタ) アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ) アクリレート、エチルチオエチル(メタ) アクリレート、メチルチオエチル(メタ) アクリレートなどの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル(メタ) アクリレート、アルコキシアルキル(メタ) アクリレート、アルキルチオアルキル(メタ) アクリレート；スチレン； α -メチルスチレン；メチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、tert-ブチルスチレン、イソブチルスチレン、ペンチルスチレンなどのアルキルスチレン；メチル- α -メチルスチレン、エチル- α -メチルスチレン、プロピル- α -メチルスチレン、tert-ブチル- α -メチルスチレン、イソブチル- α -メチルスチレン、ペンチル- α -メチルスチレンなどのアルキル- α -メチルスチレンなどの1種または2種以上が選択して用いられる。これらの他の共重合成分の使用量は、共重合成分全量の60重量%以下、好ましくは50重量%以下。



(式中、R⁴は水素原子またはCH₃、sは1～15の整数、tは1～(2s+1)の整数を示す)で表わされるフッ素含有モノマーなどが用いられる。

【0047】前記一般式(IX)で表わされるモノマーの具体例としては、たとえば2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-t-ペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-t-ヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,2,2',2'，2'-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ドデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,

*下、さらに好ましくは40重量%以下であることが望ましい。かかる使用量が60重量%をこえるばあいには、相対的に前記ポリシロキサンマクロモノマーの使用量が少なくなつて酸素透過性や機械的強度が低下する傾向がある。

【0045】また、えられる眼用レンズ材料の含水率を調節するばあいには、たとえば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの

- 10 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(アルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート；プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリグリコールモノ(メタ)アクリレート；ビニルピロリドン；(メタ)アクリル酸；無水マレイン酸；マレイン酸；フマル酸；フマル酸誘導体；アミノスチレン；ヒドロキシスチレンなどの1種または2種以上が混合して用いられる。これらの他の共重合成分の使用量は、共重合成分全量の50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下であることが望ましい。かかる使用量が50重量%をこえるばあいには、相対的に前記ポリシロキサンマクロモノマーの使用量が少なくなつて高酸素透過性および高機械的強度が望めなくなる傾向がある。

【0046】また、えられる眼用レンズ材料にさらに抗脂質汚染性を付与させるばあいには、たとえば一般式(IX)：

(IX)

- ※4,5,5,6,6,7,7,7-トリデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ヘキサデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,10-オクタデカフルオロウンデシル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-ノナデカフルオロウンデシル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-エイコサフルオロドデシル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

- 40 【0048】前記フッ素含有モノマーの使用量は、共重合成分全量の40重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下であることが望ましい。かかる使用量が40重量%をこえるばあいには、相対的に前記ポリシロキサンマクロモノマーの使用量が少なくなつて高酸素透過性および高機械的強度が望めなくなる傾向がある。

【0049】また、えられる眼用レンズ材料にさらに向上した機械的強度と耐久性を付与させるばあいには、他の共重合成分として、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メ

タ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシエチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼンなどの架橋剤があげられ、これらの架橋剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。前記架橋剤の配合量は、共重合成分全量100部(重量部、以下同様)に対して0.01~10部、好ましくは0.05~8部、さらに好ましくは0.1~5部であることが望ましい。かかる架橋剤の配合量が0.01部未満であるばあいには、該架橋剤を配合したことによる効果が充分に発揮されなくなる傾向があり、また10部をこえるばあいには、えられる眼用レンズ材料が脆くなる傾向がある。

【0050】また、えられる眼用レンズ材料に、紫外線を吸収したり、着色するために、他の共重合成分として、たとえば重合性紫外線吸収剤、重合性色素、重合性紫外線吸収色素などを用いてもよい。

【0051】前記重合性紫外線吸収剤の具体例としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-tert-ブチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-2',4'-ジクロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2'-ヒドロキシ-3'-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチル

フェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-tert-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシメチル安息香酸フェニルなどのサリチル酸誘導体系重合性紫外線吸収剤；その他2-シアノ-3-フェニル-3-(3'-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロペニル酸メチルエステルのような重合性紫外線吸収剤などがあげられ、これらの重合性紫外線吸収剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0052】前記重合性色素の具体例としては、たとえば1-フェニルアゾ-4-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、1-フェニルアゾ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、1-ナフチルアゾ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、1-(α -アントリルアゾ)-2-ヒドロキシ-3-(メタ)ア

クリロイルオキシナフタレン、1-(4'-(フェニルアゾ)-フェニル)アゾ)-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、1-(2',4'-キシリルアゾ)-2-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、1-(o-トリルアゾ)-2-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン、2-(m-ビニルアニリノ)-4-(4'-ニトロフェニルアゾ)-アニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2-(m-ビニルアニリノ)-4-(4'-ニトロフェニルアゾ)-アニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2-(1'-(o-トリルアゾ)-2'-ナフチルアミノ)-1,3,5-トリアジン、2-(m-ビニルアニリノ)-4-(2'-ナフチル)-6-ナフチルオキシ)-4-(m-ビニルアニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2-(p-ビニルアニリノ)-4-(1'-(o-トリルアゾ)-2'-ナフチルアミノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、N-(1'-(o-トリルアゾ)-2'-ナフチル)-3-ビニルフタル酸モノアミド、N-(1'-(o-トリルアゾ)-2'-ナフチル)-6-ビニルフタル酸モノアミド、3-ビニルフタル酸-(4'-(p-スルホフェニルアゾ)-1'-ナフチル)モノエステル、6-ビニルフタル酸-(4'-(p-スルホフェニルアゾ)-1'-ナフチル)モノエステル、3-(メタ)アクリロイルアミド-4-フェニ

ルアゾフェノール、3-(メタ)アクリロイルアミド-4-(8'-ヒドロキシ-3',6'-ジスルホ-1'-ナフチルアゾ)-フェノール、3-(メタ)アクリロイルアミド-4-(1'-(フェニルアゾ)-2'-ナフチルアゾ)-フェノール、3-(メタ)アクリロイルアミド-4-(p-トリルアゾ)フェノール、2-アミノ-4-(m-(2'-ヒドロキシ-1'-ナフチルアゾ)アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(N-メチル-p-(2'-ヒドロキシ-1'-ナフチルアゾ)アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(m-(4'-ヒドロキシ-1'-フェニルアゾ)アニリノ)-6-イソプロ

ペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(N-メチル-p-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(m-(3'-メチル-1'-フェニル-5'-ヒドロキシ-4'-ピラゾリルアゾ)アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(N-メチル-p-(3'-メチル-1'-フェニル-5'-ヒドロキシ-4'-ピラゾリルアゾ)アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-(p-フェニルアゾアニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン、4-フェニルアゾ-7-(メタ)アクリロイルアミド-1-ナフトールなどのアゾ系重合性色素；1,5-ビス((メタ)アクリロイルアミノ)-9,10-アントラキノン、1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、4-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、5-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、8-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、4-ニトロ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、4-ヒドロキシ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-(3'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-(2'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-(3'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-(2'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-4-ビス(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-4-ビス(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-5'-ビス(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1,5-ビス(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-メチルアミノ-4-(3'-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、1-メチルアミノ-4-(4'-ビニルベンゾイルオキシエチルアミノ)-9,10-アントラキノン、1-アミノ-4-(3'-ビニルフェニルアミノ)-9,10-アントラキノン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(4'-ビニルフェニルアミノ)-9,10-アントラキノン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(2'-ビニルベンジルアミノ)-9,10-アントラキノン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(3'-カルボキシアリルアミノ)-9,10-アントラキノン、1-5-ジ-(β-カルボキシアリルアミノ)-9,10-アントラキノン、1-(β-イソプロポキシカルボニルアリルアミノ)-5-ベンゾイルアミド-9,10-アントラキノン、2-(3'-メタ)アクリロイルアミド-アニリノ)-4-(3'-スルホ-4"-アミノアントラキノン-1"-イル)-アミノ-アニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2-(3'-メタ)アクリロイルアミド-アニリノ)-4-(3'-スルホ-4"-アミノアントラキノン-1"-イル)-アミノ-アニリノ)-6-ヒドロジノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス-(4"-メトキシアントラキノン-1"-イル)-アミノ)-6-(3'-ビニルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-(2'-ビニルフェノキシ)-4-(4'-スルホ-4"-アミノアントラキノン-1"-イル-アミノ)-アニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジンなどのアントラキノン系重合性色素；o-ニトロアニリノメチル(メタ)アクリレートなどのニトロ系重合性色素；(メタ)アクリロイル化テトラアミノ銅フタロシアニン、(メタ)アクリロイル化(ドデカノイル化テトラアミノ銅フタロシアニン)などのフタロシアニン系重合性色素などがあげられ、これらの重合性色素は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

- 【0053】前記重合性紫外線吸収色素の具体例としては、たとえば2,4-ジヒドロキシ-3(p-スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミ

ノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5- (p- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルオキシエチルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3- (o- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルオキシエチルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5- (o- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルオキシエチルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3- (p- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5- (o- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3- (o- (N-エチル-N- (メタ) アクリロイルアミノ) フェニルアゾ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系重合性紫外線吸収色素や、2-ヒドロキシ-4- (p-スチレノアゾ) 安息香酸フェニルなどの安息香酸系重合性紫外線吸収色素などがあげられ、これらの重合性紫外線吸収色素は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0054】前記重合性紫外線吸収剤、重合性色素および重合性紫外線吸収色素の配合量は、レンズの厚さに大きく影響されるため、共重合成分全量100部に対して3部以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～2部である。かかる配合量が3部をこえるばあいには、えられるレンズの物性、たとえば機械的強度などが低下する傾向があり、また紫外線吸収剤や色素の毒性も考慮すれば、生体組織に直接接触するコンタクトレンズや生体中に埋め込む眼内レンズなどの眼用レンズの材料としては適さなくなる傾向がある。このほかとくに色素のばあいには、その配合量が多すぎるとレンズの色が濃くなりすぎて透明性が低下し、レンズが可視光線を透過にくくなる傾向がある。

【0055】前記ポリシロキサンマクロモノマーおよびアルキル (メタ) アクリルアミドをはじめとして前記シリコン含有モノマー、他の共重合成分は、たとえばコンタクトレンズや眼内レンズなどの目的とする眼用レンズの用途に応じて適宜調整して共重合に供せられる。

【0056】本発明では、ポリシロキサンマクロモノマーとアルキル (メタ) アクリルアミド、さらに必要に応じてシリコン含有モノマー、他の共重合成分を前記使用量の範囲内で所望量を調整し、これにラジカル重合開始剤を添加して通常の方法で重合することにより、共重合体をううことができる。

【0057】前記通常の方法とは、たとえばラジカル重合開始剤を配合したのち、室温～約120℃の温度範囲で*

*徐々に加熱するか、マイクロ波、紫外線、放射線 (γ 線)などの電磁波を照射して行なう方法である。加熱重合させるばあいには、段階的に昇温させてもよい。重合は塊状重合法によってなされてもよいし、溶媒などを用いた溶液重合法によってなされてもよく、またその他の方法によってなされてもよい。

【0058】前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、たとえばアソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、te 10 rt-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどがあげられ、これらラジカル重合開始剤は単独でまたは2種以上を併用して用いられる。なお、光線などをを利用して重合させるばあいには、光重合開始剤や増感剤をさらに添加するのがよい。前記重合開始剤や増感剤の配合量は、共重合成分全量100部に対して約0.001～2部、好ましくは0.01～1部であるのが適切である。

【0059】コンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズとして成形するばあいには、当業者が通常行なっている成形方法が採用される。かかる成形方法としては、たとえば切削加工法や鋳型 (モールド) 法などがある。切削加工法は、重合を適當な型または容器中で行ない、棒状、ブロック状、板状の素材 (重合体) をえたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工により所望の形状に加工する方法である。また鋳型法は、所望的眼用レンズの形状に対応した型を用意し、この型のなかで前記レンズ成分の重合を行なって成形物をえ、必要に応じて機械的に仕上げ加工を施す方法である。

【0060】また、これらの方法とは別に、たとえばレンズ材料に硬質ポリマーを与えるモノマーを含浸させ、かかるのちに該モノマーを重合せしめ、全体をより硬質化し、切削加工を施し、所望の形状に加工した成形品から硬質ポリマーを除去し、レンズ材料からなる成形品をうる方法 (特開昭62-2780241号公報、特開平1-11854号公報) なども本発明において適用することができる。

【0061】さらに、眼内レンズをうるばあいには、レンズの支持部をレンズとは別に作製し、あとでレンズに取付けてよいし、レンズと同時に (一体的に) 成形してもよい。

【0062】つぎに本発明の眼用レンズ材料を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

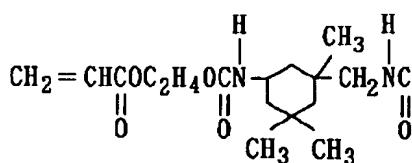
【0063】実施例1

式:

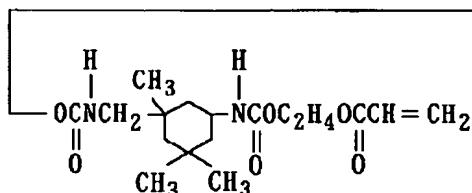
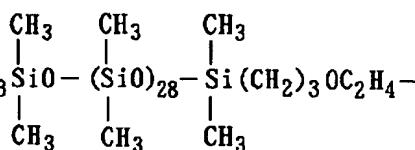
【0064】

【化5】

21



22



【0065】で表わされるウレタン結合含有ポリシロキサンマクロモノマー（以下、マクロモノマーAという）20部、N,N-ジメチルアクリルアミド80部、エチレングリコールジメタクリレート0.5部および重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部を均一に混合し、透明な溶液をえた。これをガラス製の試験管内に注入した。

【0066】つぎに、かかる試験管を循環式恒温水槽内に移し、30°Cで24時間、50°Cで24時間加熱したのち、循環式乾燥機内に移して2時間あたり10°Cの割合で110°Cまで昇温させて重合を行ない、直径13.5mmの棒状の共重合体をえた。

【0067】えられた棒状の共重合体を水和処理後に0.2mmの厚さになるように切断し、切削研磨加工を施して試験片を作製した。この試験片の各種物性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0068】(イ) 透明性

水中での試験片を肉眼で観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0069】(評価基準)

○：透明

△：わずかに白濁する

×：かなり白濁する

(ロ) 柔軟性

試験片を両側から引っ張ってその伸び具合を調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0070】(評価基準)

○：よく伸びる

△：あまり伸びない

* ×：ほとんど伸びない

(ハ) べたつき

試験片を手指で触れて試験片からの離れ具合を調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0071】(評価基準)

○：手指がすぐ離れる

△：手指がやや離れにくい

×：手指が離れにくい

20 (ニ) 突抜強度

突抜強度試験機を用いて試験片の中央部へ直径1/16インチの押圧針をあて、試験片の破断時の荷重(g)を測定した。ただし、表1中の値は、試験片の厚さを0.2mmとして換算した値である。

【0072】(ホ) 伸び率

前記突抜荷重(g)の測定時において、試験片の破断時の伸び率(%)を測定した。

【0073】(ヘ) 酸素透過係数(DK_{o2})

理科精機工業(株)製の製科研式フィルム酸素透過率計を用いて35°Cの生理食塩水中にて試験片の酸素透過係数を測定した。なお、酸素透過係数の単位はml(STP) · cm² / (cm³ · sec · mmHg)であり、表1中の酸素透過係数は、試験片の厚さが0.2mmのときの酸素透過係数の値に10¹¹を乗じた数値である。

【0074】(ト) 含水率

試験片を水和処理したのち、次式にしたがって試験片の含水率(重量%)を測定した。

【0075】

【数1】

* 40

$$\text{含水率(重量\%)} = \frac{W - W_0}{W} \times 100$$

※ 【0076】(リ) 抗脂質汚染性(ラウリン酸の表面付着試験)

ラウリン酸(CH₃(CH₂)₁₀COOH) 0.2gおよび蒸留水100mlを100ml容の三角フラスコに秤量したのち、約50°Cに加熱、攪拌してラウリン酸の分散液を調製した。ついで、含水状態の試験片を該分散液に入れ、10分間攪拌した。試験片を取り出して約50°Cの蒸留水で軽くすす

【0076】ただし、Wは水和処理後の平衡含水状態での試験片の重量(g)、W₀は水和処理後、乾燥器中にて乾燥した乾燥状態での試験片の重量(g)を表わす。

【0077】(チ) 屈折率

(株)アタゴ製のアタゴ屈折率計1Tを用いて温度25°C、湿度50%の条件下で屈折率(単位なし)を測定した。

※50

ぎ、自然乾燥させた。そののち、目視によりラウリン酸の付着度合いを観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0079】(評価基準)

A：試験片の表面にラウリン酸の付着（汚れ）がまったく認められず、一般に広く用いられるソフトコンタクトレンズ材料のなかでも、とくに抗脂質汚染性にすぐれているポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）（以下、PHEMAという）と比較して差がない。

【0080】B：試験片の表面にわずかに汚れが認められるが、PHEMAと比較して差がない。

【0081】C：試験片の表面にやや汚れが認められるが、PHEMAと比較して有為な差ではない。

* 【0082】D：試験片の表面に明らかに汚れが認められ、PHEMAと比較して有為な差がある。

【0083】E：試験片の表面の汚れがひどく、PHEMAと比較して明らかに有為な差がある。

【0084】実施例2～14

実施例1と同様にして表1に示す組成となるように各種成分を配合して重合し、棒状の共重合体をえたのち、これに切削研磨加工を施して試験片をえた。えられた試験片の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果

10 を表1に示す。

【0085】

【表1】

*

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組成(部)	マクロモノマーA	20	40	50	60	80	54	33	66	13	54	42	33	17	66
	DMAA	80	60	50	40	20	13	33	17	54	13	42	33	66	17
	SiMA	-	-	-	-	-	33	34	17	-	-	-	-	-	-
	Sist	-	-	-	-	-	-	-	-	33	33	16	34	17	17
	EDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性	V-65	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	べたつき	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	突抜強度	136	182	231	99	64	251	224	279	318	923	233	769	195	314
性質	伸び率	49	36	33	10	5	61	68	33	65	42	33	105	59	36
	酸素透過係数 (DK _{0.2})	45	39	83	85	119	77	79	86	35	57	71	79	33	72
	含水率	59	50	38	23	14	13	28	19	47	10	40	25	60	15
	屈折率	1.393	1.409	1.422	1.423	1.432	1.439	1.429	1.437	1.414	1.449	1.410	1.444	1.396	1.440
	抗脂質汚染性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

【0086】なお、表1および以下の表2中の略語はつぎに示すとおりである。

【0087】

DMAA : N,N-ジメチルアクリルアミド

SiMA : トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート

Sist : トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

* V-65 : 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)

表1に示す結果から明らかなように、実施例1~14でえられた眼用レンズ材料は、ウレタン結合含有シリコーンマクロモノマーを用いてえられたものであり、かかるマクロモノマーは両端にウレタン結合を有するのみならず、シリコーン鎖途中にもウレタン結合が任意に導入されているので、高酸素透過性であり、機械的強度が大きく、またアルキル(メタ)アクリルアミドを用いてい

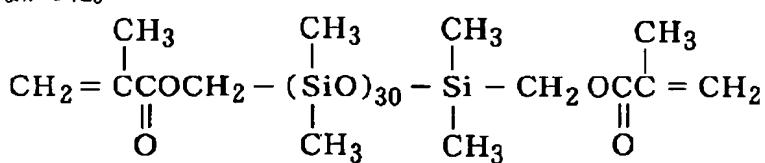
*50

ることから、透明性、含水性、抗脂質汚染性などにもすぐれたものであることがわかる。

【0088】また、実施例6～14の眼用レンズ材料は、さらにシリコン含有アルキル(メタ)アクリレートまたはシリコン含有スチレン誘導体を用いたものであり、機械的強度および酸素透過性がさらに向上していることがわかる。

【0089】比較例1

実施例1において、N,N-ジメチルアクリルアミドを用いずにマクロモノマーA100部を用いたほかは実施例1と同様にして棒状の共重合体をえた。この共重合体に切削加工を施して試験片を作製しようとしたが、柔かすぎるため加工することができなかった。



【0093】で表わされるマクロモノマーB80部を用いたほかは実施例5と同様にして共重合体をえたが、かかる共重合体は白濁しており、眼用レンズ材料として適さないものであった。

【0094】比較例4

実施例3において、マクロモノマーAのかわりにマクロモノマーB50部を用いたほかは実施例3と同様にして共重合体をえたが、かかる共重合体は白濁しており、眼用レンズ材料として適さないものであった。

【0095】比較例5

実施例1において、マクロモノマーAのかわりにマクロモノマーB20部を用いたほかは実施例1と同様にして共重合体をえたが、かかる共重合体は白濁しており、眼用レンズ材料として適さないものであった。

* 【0090】比較例2

実施例1において、マクロモノマーAを用いずにN,N-ジメチルアクリルアミド100部を用いたほかは実施例1と同様にして棒状の共重合体をえ、切削研磨加工を施して試験片を作製した。この試験片の突抜強度を実施例1と同様にして測定したところ、ほとんど0gの値であり、眼用レンズ材料としてまったく利用できないものであつた。

【0091】比較例3

10 実施例5において、マクロモノマーAのかわりに式：

【0092】

【化6】

* 【0096】実施例15～28

20 実施例1と同様にして表2に示す組成となるように各種成分を配合して重合し、棒状の共重合体をえたのち、これに切削研磨加工を施して試験片をえた。えられた試験片の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0097】なお、実施例15～28においてはDMAAの配合量が多いほど、またとくに実施例23～28においてはフッ素置換されたアルキル基を有するポリシロキサンマクロモノマーであるマクロモノマーCの配合量が多いほど、えられた眼用レンズ材料の抗脂質汚染性が向上した。

【0098】

【表2】

※ 30

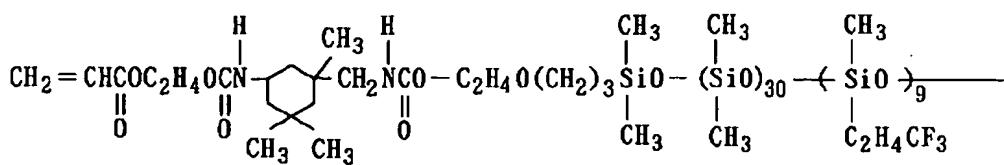
表 2

実施例番号	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
マクロモノマー-A	20	10	20	10	10	20	10	10	-	-	-	-	-	-
マクロモノマー-C	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	10	20	10	20
D M A A	30	30	40	40	43	50	45	50	30	30	40	40	50	50
S i M A	50	60	40	50	47	30	45	40	60	50	50	40	40	30
E D M A	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
V - 6 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
べたつき	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
突抜強度	386	382	185	393	173	174	159	196	324	234	199	161	128	153
伸び率	121	131	62	169	120	51	91	86	117	73	94	54	61	44
酸素透過係数 (DK _{0.2})	98	98	70	80	77	46	73	56	68	79	62	65	62	50
含水率	19	17	32	33	35	44	38	44	16	20	32	31	44	43
屈折率	1.438	1.440	1.427	1.428	1.415	1.427	1.414	1.440	1.436	1.427	1.426	1.416	1.415	
抗脂質汚染性	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A

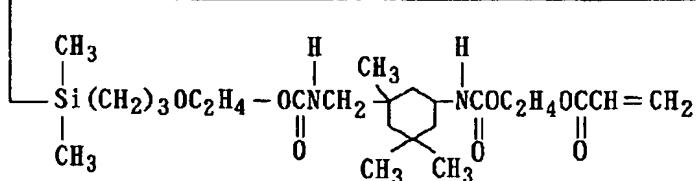
【0099】ただし、表2において、マクロモノマーC
が、式：

* * 【0100】
【花7】

31



32



【0101】で表わされる化合物である。

【0102】表2に示す結果から明らかなように、実施例15～28でえられた眼用レンズ材料は、高酸素透過性であり、機械的強度にすぐれ、含水性を呈しており、透明性や抗脂質汚染性などにもすぐれている。

【0103】また、実施例23～28でえられた眼用レンズ材料は、フッ素置換されたアルキル基を有するポリシリコサンマクロモノマーを用いてえられたものであり、一般にフッ素原子が有する臨界表面張力を低下させる作用に起因して、フッ素置換されたアルキル基を有さないポリシリコサンマクロモノマーを用いてえられたものと比べて抗脂質汚染性がさらにすぐれていることがわかる。

【0104】

【発明の効果】本発明の眼用レンズ材料は、以下のような効果を奏する。

【0105】(イ) 本発明の眼用レンズ材料は、透明性にすぐれており、眼用レンズとして好適に用いることができるという効果を奏する。

【0106】(ロ) 本発明の眼用レンズ材料は、酸素透過性にすぐれているので、コンタクトレンズとしたときに、角膜の代謝機能を損なうことがないという効果を奏 *

* する。

【0107】(ハ) 本発明の眼用レンズ材料は、実用上満足しうる機械的強度を有し、ゴム弾性が比較的よいので、形状安定性にすぐれ、種々の物理的処理に対しても破損しにくいレンズとすることができるという効果を奏する。

【0108】(ニ) 本発明の眼用レンズ材料は、実質的に含水性を呈し(含水率が5重量%以上)、含水状態では軟質であるので、たとえばコンタクトレンズとしたときには装用感がよく、また眼内レンズとしたときには、折りたたみが可能であり、眼組織に傷を付けずに眼球を小さく切開するだけで挿入することができるという効果を奏する。

【0109】(ホ) 本発明の眼用レンズ材料は、表面のべたつきが少なく、抗脂質汚染性にすぐれるという効果を奏する。

【0110】(ヘ) 本発明の眼用レンズ材料は、非含水状態では比較的硬質であるので、この状態で切削加工を容易に施すことができ、精密加工を施すことが可能であるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 恵利

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内

(72)発明者 安藤 一郎

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内

※(72)発明者 一戸 省二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

40

(72)発明者 山崎 敏夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

※